

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-96701

(P2001-96701A)

(43)公開日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(51)Int.Cl.⁷

B 32 B 27/36
C 08 K 5/10
C 08 L 67/04
71/02
91/00

識別記号

F I

B 32 B 27/36
C 08 K 5/10
C 08 L 67/04
71/02
91/00

テマコード(参考)

4 F 1 0 0
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平11-282344

(71)出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(22)出願日 平成11年10月4日 (1999.10.4)

(72)発明者 吉村 功

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74)代理人 100103436

弁理士 武井 英夫 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層密着性耐熱ラップフィルム

(57)【要約】

【課題】 従来の技術では達成出来なかった、環境・衛生的に優れた樹脂材料延伸加工技術を適用して特定の特性を付与せしめた薄肉の非ハロゲン系の省資材フィルムとし、包装時の種々の要求特性（引き出し性、カット性、展張ハンドリング性、密着固定性、耐熱性、容器の種類、容器無しの場合等、他）に叶い、且つ廃棄処理も容易なハウスホールドラップ用フィルムを提供する。

【解決手段】 脂肪族ポリエステル系樹脂から成る多層構成、即ち、脂肪族ポリエステル系樹脂に特定の液状添加剤を所定量添加した樹脂組成物の少なくとも1層の表層と、更に結晶融点が少なくとも120°C～250°Cの上記添加剤（所定量）を含有しない脂肪族ポリエステル系樹脂より成る少なくとも1層とからなる多層の延伸フィルムからなり、引張弾性率が15 kg/mm²～180 kg/mm²、耐熱性が120°C以上で、密着仕事量が5 g·cm/25 cm²～50 g·cm/25 cm²の特性を有する、特にハンド包装用の、密着性・耐熱ラップフィルムに適するフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶融点が120～250°Cの脂肪族ポリエステル系樹脂を主体とする樹脂(A)100重量部に対し、液状添加剤(B)を1～20重量部を含む樹脂組成物(C)からなる層を表層に少なくとも1層と、表層の樹脂と異なった該樹脂組成物(C)とからなる内層を少なくとも1層とを有する多層フィルムであって、引張弾性率が少なくとも15～180 kg/mm²で、耐熱性が120°C以上で、密着性(同仕事量)が5～50 g·cm/25 cm²であることを特徴とする多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項 2】 フィルムの100°Cにおける加熱収縮率X(%)と加熱収縮応力Y(g/mm²)及びその両者の関係が、下記式(1)～式(3)の関係式を満足する範囲内にあることを特徴とする請求項1記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

$$(式1) \quad Y \leq (1500 - 20X) / 3$$

$$(式2) \quad 2 \leq X \leq 4.5$$

$$(式3) \quad 5 \leq Y \leq 500$$

【請求項 3】 脂肪族ポリエステル系樹脂が、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシイソ酪酸を含む2-ヒドロキシ-2,2-ジアルキル酢酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシヘキサン酸より選ばれる一種の単量体、少なくとも70モル%と、該単量体と共に重合する該単量体以外の単量体とからなる重合体より選ばれる少なくとも一種の樹脂であることを特徴とする請求項1記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項 4】 脂肪族ポリエステル系樹脂が、共重合する単量体として、乳酸の異性体、該乳酸のDL(ラセミ)体、グリコール酸、3-ヒドロキシ吉草酸、ε-カプロラクトン、2-ヒドロキシイソ酪酸を含む2-ヒドロキシ-2,2-ジアルキル酢酸、4-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシヘキサン酸から選択される少なくとも一種の単量体を1.0モル%以上30モル%未満含む共重合体より選ばれる少なくとも一種の樹脂であることを特徴とする請求項3記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項 5】 脂肪族ポリエステル系樹脂が、その結晶化度が10～80%であることを特徴とする請求項1、3、4のいずれかに記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項 6】 脂肪族ポリエステル系樹脂を主体とする樹脂(A)が、乳酸系脂肪族ポリエステル系樹脂を主体とする樹脂であることを特徴とする請求項1、3、4、5のいずれかに記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項 7】 脂肪族ポリエステル系樹脂を主体とする樹脂(A)が、ポリグリコール酸系脂肪族ポリエステル系樹脂を主体とする樹脂であることを特徴とする請求項1、3、4、5のいずれかに記載の多層密着性耐熱ラッ

プフィルム。

【請求項 8】 液状添加剤(B)が、その主体とする成分が50°Cの粘度で少なくとも5センチポイズ、100°Cの粘度で500センチポイズ以下の液体であり、かつその主体とする成分の沸点が170°C以上であることを特徴とする請求項1記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項 9】 液状添加剤(B)が、脂肪族系アルコール、脂環族系アルコール、及びこれらの多価アルコール、及びこれらの縮合物から選ばれる少なくとも一種のアルコールと、脂肪族脂肪酸、脂肪族多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸とから選ばれる少なくとも一種の酸成分とのエステル、脂肪族ヒドロキシカルボン酸とアルコール及び/または脂肪酸とのエステル、及びこれらエステルの変性物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、及びそのエステル、脂肪族ポリエステルの単量体、環状2量体、重合度2以上を含むオリゴマー、ミネラルオイル、流動パラフィン、飽和炭化水素化合物よりも低重合物、からなる群から選択される少なくとも1種の可塑剤であることを特徴とする請求項1又は8記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項 10】 脂肪族ポリエステル系樹脂を主体とする樹脂(A)が、少なくとも50～99重量%の該脂肪族ポリエステル系樹脂からなり、他に該脂肪族ポリエステル以外の熱可塑性樹脂を1重量%を越え50重量%未満含む組成物から成る樹脂であることを特徴とする請求項1、6、7のいずれかに記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項 11】 脂肪族ポリエステル系樹脂を主体とする樹脂(A)が、乳酸系脂肪族ポリエステル系樹脂を主体とする樹脂からなる層と、該樹脂(A)が、ポリグリコール酸系脂肪族ポリエステル系樹脂を主体とする樹脂からなる層とからなることを特徴とする請求項1記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項 12】 フィルムが、該樹脂組成物(C)から構成される少なくとも1層の表層と、該表層より耐熱性が高い該樹脂組成物(C)から成る少なくとも1層の内層とから構成される少なくとも2層とからなることを特徴とする請求項1、6、7、11のいずれかに記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項 13】 フィルムが、全層に対する合計厚み比率が5～95%の少なくとも2層の表層と、同厚み比率95%～5%の少なくとも1層の内層とから構成されていることを特徴とする請求項1、6、7、11、12のいずれかに記載の多層密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項 14】 フィルムが、該樹脂組成物(C)からなる、少なくとも1層の表層と、少なくとも1層の内層と、少なくとも1層の該フィルムの回収層とを含む、少なくとも3種の層とから構成されていることを特徴とする請求項1、6、7、11、12のいずれかに記載の多

層密着性耐熱ラップフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特にその用途を限定しないが、包装用、特に家庭用ラップフィルムとして、好適に使用される、密着耐熱性ラップフィルムに関するものである。但し、本発明の諸特性を有効に利用し得る他の用途が有れば、上記に限定しないが以後の説明は、上記ラップに限定し説明する。

【0002】

【従来の技術】家庭用ラップフィルムは、主として冷蔵庫や冷凍庫での食品の保存用や、電子レンジでの加熱用に、容器に盛った食品をオーバーラップするのに使用される。このため、家庭用ラップフィルムには、透明性は勿論のこと、包装・保存・加熱時に、適度の弾性率、加熱中も溶融穿孔、大きな変形、容器への融着、それ自身の変質、等の無い安定性、及びラップ同士や容器に対する低温から高温域までの適度な密着性等が要求されている。現在市販されている家庭用ラップフィルムとしては、現在最も使い勝手の良い延伸したポリ塩化ビニリデン系樹脂を主体としたフィルムと、その他に後述のラップ適性においては大幅に劣る押し出しキャストした、ポリエチレン系樹脂、可塑化ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ4-メチルペテン-1系樹脂等を主成分としたフィルムよりもなるもの等がある。しかしながら、あらゆる面でより安全性が高いと思われる脂肪族ポリエステル系樹脂からなるものは未だかつて無く、使い勝手も良く、且つ環境・衛生的にもより優れた、該塩化ビニリデン系樹脂からなるラップフィルムを越えるレベルのものは未だかつて見られていない。

【0003】例えば、当ラップフィルム用ではないが、ポリ乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂からなる延伸フィルムは特開平6-23836号公報等に開示されているが、該公報に記載のフィルムは、その引張弾性率において 220 kg/mm^2 を超えて、あまりにその値が高すぎり、後述の問題点をも含み、ラップ同士の密着性も、又他に本発明に後述するラップ適性も無く、全く家庭用ラップフィルムとして適さないものである。又特開平9-272794号公報には、従来一般包装用ポリエチレン袋用途に向けた单なる柔軟性付与のために、ポリ乳酸系樹脂に軟化点が低く且つ結晶化点が室温以下の柔軟な他種の脂肪族ポリエステル樹脂を多量(25~80重量%)に混合して柔軟性及び両樹脂の分子間の相互作用により結晶を制御し押さえ、透明性を付与する旨の記述がある。これも本発明の特定のラップ用途と異なる分野のものである。

【0004】又特開平7-257660号公報には、ポリ乳酸系樹脂の利用による野菜、花卉、果実等の輸送、貯蔵、時に使用し、水蒸気透過度が $50\sim300\text{ g/m}^2\cdot24\text{ hr}$ であり、従来2軸延伸ポリスチレンフィル

ム(通称OPSフィルムでの包装)分野の鮮度保持用途の厚みと同等の、厚み $10\sim500\mu\text{m}$ のフィルムの開示等がある。これらは、本発明の用途とは異なる分野のものであり後述の本発明の特定のラップには都合良く使え難いものである。又特開平10-60136号公報には、特定のポリグリコール酸の延伸フィルムの記述があり、その実施例には、高いバリヤー特性と、高い引っ張り弹性率の剛直な延伸フィルムの例が記述されているが、上述の場合と同様に、どの実施例のフィルムもラップとして最適な技術付与の工夫がなされていなく、特に密着性等は全く無く、更にラップとしての弹性率の範囲も本発明の後述する範囲と異なり、ましてや本発明のごとく更に優れたラップ適性を發揮する多層化の提案も推察されない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れた家庭用ラップフィルムとして、各種容器(含磁器製、プラスチックス製共)包装用、又容器無しのラッピング包装用、特に加熱使用時の用途等に好適な密着性多層耐熱ラップフィルムを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、結晶融点が $120^\circ\text{C}\sim250^\circ\text{C}$ の脂肪族ポリエステル系樹脂を主体とする樹脂(A)100重量部に対し、液状添加剤(B)を $1\sim20$ 重量部を含む樹脂組成物(C)からなる層を表層に少なくとも1層と、表層の樹脂と異なった該樹脂組成物(C)とからなる内層を少なくとも1層とを有する多層のフィルムであって、引張弾性率が少なくとも $15\sim180\text{ kg/mm}^2$ で、耐熱性が 120°C 以上で、密着性(同仕事量)が $5\sim50\text{ g/cm}^2\sim25\text{ cm}^2$ であることを特徴とする多層密着性耐熱ラップフィルムを提供するものである。

【0007】本発明における脂肪族ポリエステル系樹脂は、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシイソ酪酸を含む2-ヒドロキシ-2、2-ジアルキル酢酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシヘキサン酸、等の公知の単量体から選ばれる少なくとも1種の脂肪族ヒドロキシカルボン酸類の直接重合又は環状(二量)体の開環重合、これらのエステル化物の重縮合、又は他の単量体との共重合、又は光学異性体の存在するものはそのD体、L体、又そのいわゆるDL(ラセミ)体との共重合によって得られる樹脂である。共重合とはランダム状、テーパ状、ブロック状、両者の自由な混合構造を含むが特に限定はない。これら共重合する場合のその比率は、上記ラップとしての性能を維持する為には、対象単量体成分同士によても多少異なるが、一般に共重合する少量成分の合計で表して、30モル%未満である、好ましくは1.5モル%~25モル%、より好ましくは2モル%~20モル%、更に好ましくは2.5モル%~15モル%程度

である。これらは、フィルムに柔軟性としなやかさを与える為、又密着性を与える添加剤との適度な組合せ、又安定な押し出し・延伸加工性等を与えるために好都合である。

【0008】これらの内好ましくは乳酸系脂肪族ポリエステル、又はグリコール酸系脂肪族ポリエステルである。具体的には、共重合する又は混合使用する他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸類としては、例えば、グリコール酸、乳酸、 α （又は2）-ヒドロキシイソ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、 β （又は3）-ヒドロキシ吉草酸、 β （又は3）-ヒドロキシヘキサン酸、4-ヒドロキシブタン酸、その他公知のもの、等から選ばれる少なくとも一種の異なる単量体が好ましい。但し、これらには環状二量体・光学異性体（D体、L体、DL体）が存在するものも含める。又他にこれらのエステル類を原料として使用し縮重合し共重合しても良い。

【0009】次に他に同様に共重合するラクトン類としては、 β -ブチロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -バロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等を含むものとする。又その他に、酸とアルコールで重合するタイプの脂肪族ポリエステルには、アルコール成分、即ち（共）重合する脂肪族多価アルコール類には、エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、その他のポリエチレンギリコール類、プロピレンギリコール、1, 3-ブロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-ブロパンジオール、1, 3-ブタジオール、1, 4-ブタジオール、1, 5-ペンタジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタジオール、トリエチレンギリコール、テトラエチレンギリコール、ジー、トリー、テトラブロピレンギリコール、カーボネート結合を有するジオール類、などから選ばれる少なくとも一種のものが挙げられ、又場合によっては、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等の付加物も使用することが可能である。

【0010】又同様に重合時の酸成分、即ち（共）重合する脂肪族多価カルボン酸類には、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、スペリン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-ジシクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、ジグリコール酸、から選ばれる少なくとも一種のものがあげられ、又場合によってはこれらのエステル誘導体、酸無水物等を使用することが可能である。なお、これらを多成分に組み合わせて用いてよい。

【0011】又更に、此に限定されるものではないが、

例えば、好ましい組み合せ例として、グルコール酸、乳酸、2-ヒドロキシイソ酪酸を含む2-ヒドロキシ-2, 2ジアルキル酢酸（アルキル基は炭素数1～5程度の基、以後記述を略する）、3-ヒドロキシ酪酸を主原料にして単独（二量体を含む）重合したもの、又はこれに異なる成分とした少量のL-乳酸、D-乳酸と共に重合したもの、又は同DL体と共に重合したもの、又グリコール酸、3-ヒドロキシ吉草酸、 α -ヒドロキシイソ酪酸、3-ヒドロキシヘキサン酸、4-ヒドロキシブタン酸、 ϵ -カプロラクトンと共に重合したもの（前述のランダム状、ブロック状、その他両者を自由に共存するものを含む）等が挙げられる。又これらのエステルを原料として重縮合しても良い。又バイオ技術により生物由来の各種脂肪族ポリエステル系樹脂を利用してよい。

【0012】本発明における該脂肪族ポリエステル系樹脂を主体とする樹脂（A）は、上記各種の単量体、又は必要により上述のこれら単量体を組み合わせて（共）重合して得られる脂肪族ポリエステル樹脂を主体とし選択すれば良く、次に表層及び内層は該樹脂（A）100重量部に対し、該液状添加剤（B）を1～20重量部含む樹脂組成物（C）からなる層であることを特徴とする。これらの同種樹脂同士、又は異種樹脂を組み合わせ、目的に合わせ自由に選択されるが、その多層とした本発明の特徴を發揮する為に好ましい樹脂、ないし組成物の組み合せ例としては、例えば、該添加剤（B）の含有量の異なった同じ樹脂、同種でも共重合比などが異なった樹脂、異種樹脂、等から選ばれるものである。

【0013】又表層と内層で機能分化させてより目的にフィットさせ、性能・品質・加工性・コスト等に相乗効果を期待する場合、より好ましくは表層用樹脂としては主に密着性、透明性、加工性、フレキシブル性（被包装物に対するフィット性）等を重視させる為に、耐熱性の低くなる方向である共重合比率の高い樹脂、ないし添加剤（B）の添加量の多い樹脂、他種の上記の目的に合う変性用混合樹脂の併用等が適する。又内層は、耐熱性、強度、フィルム弹性率（フィルム腰）等を保持し、取り扱い性（含包装性）、フィルム加工性等を向上させる、薄肉化を可能ならしめコストを低下させる、廃棄物量を少なくする等の機能を主に分担させ、更に相乗効果が發揮出来て良く、これらはいずれも单層状のフィルムでは各特性をフルに活用する事に限界がある。例えば、加工性、密着性、透明性、しなやかさに起因するフィット性等を満足させる為に共重合比率をアップし、又該添加剤の効果を有効に発揮するために多めに添加剤を添加させると、結果として、フィルムの耐熱性が大幅に、例えば20～60℃近くも低下してしまう事となり好ましく無い。又両層に同種又は異種の添加剤を、又は異なる添加量の添加剤を利用する事により後述の様に表面特性が制御できる点に相乗効果を発揮し思わぬ効果を奏することがある。

【0014】これら表層用及び内層用の樹脂について、共重合する場合のコモノマー量は成分の合計で表して全体で、30モル%未満であり、好ましくは1.5～2.5モル%、より好ましくは2～20モル%、更に好ましくは2.5～15モル%程度である。これら共重合量の下限は、フィルムに耐熱性を与える、剛性を与えるラップとしての取り扱い性を改良し、寸法安定性等を与える為に都合が良く、好ましい範囲の上限は、特に結晶融点の高い樹脂、結晶化度の高い樹脂の場合には、押し出し加工性を良くし、押し出し中の熱分解を少なくするに有効である。又同じ理由で乳酸系樹脂のごとく構造上異性体の存在する単量体の場合、上述の範囲内のD体とL体とをそれぞれの混合比7/3～3/7の共晶（ステレオコンプレックス）形成能を有し、両者単独の重合体よりもより高温の結晶融点を発現する特殊な混合体もそれぞれ表層、内層に選択し利用するのも好ましい。

【0015】本発明において、樹脂（A）は結晶融点（ここではDSC法に準じて測定）が120℃以上250℃以下の脂肪族ポリエステル系樹脂を主成分としている。原料としての樹脂の結晶融点が120℃未満だと、ラップフィルムの耐熱性、剛性が不足し、又収縮性が過剰となり好ましく無くなる場合が多く、又結晶融点が250℃を超えると、分解温度が近くなり、押出成形性や延伸性等の加工性が悪くなるため好ましくない。又、より好ましいこれらの範囲は、同じ理由で下限が130℃、上限が240℃であり、更に好ましくは下限が140℃、上限が235℃である。又結晶融点は複数のピーク値を有していても良く上述範囲内の成分が含まれていればよい。これらは、主として内層の耐熱性向上に寄与しそれがフィルム全体の耐熱性向上に寄与すればよいが、それが表層に適度な耐熱性が（少なくとも100℃程度の）あつて表層同士の融着防止等の適度な耐熱性を発揮するにも良い。内層より表層の方が耐熱性があつてもよいが、好ましくは内層の方が表層より耐熱性（又はその結晶融点、及び又はその結晶化度）が高い方が密着性付与、光学特性等の観点で好ましい。

【0016】更に原料としての該脂肪族ポリエステルの飽和結晶化度の範囲は、各層とも、通常10%～80%程度であり、好ましくは20%～70%である。又フィルム（好ましくは、少なくとも耐熱性を主に分担する特性の1つとする内層として）の結晶化度の範囲は、通常10%～70%程度であり、好ましくは20%～65%である。これらの下限は、フィルムの耐熱性より制限され、上限は原料の成形加工性不足、該内層の厚み比率が高い場合には柔軟性不足等で制限され、又はフィルムの透明性等より制限される、但し、原料の特性で加工条件（急冷等）及び添加剤（結晶制御）等の影響によりフィルムに加工した後、上述より更に結晶化度が低いが、これを加熱使用（例えば調理する）時、結晶化速度い場合で即座に結晶し、結果として有効に耐熱性がでる（フィ

ルムが局部的にでも、メルト、穿孔しない）場合は、使用前フィルム結晶化度の制限値下限は、この限りでない。

【0017】又この場合上記の脂肪族ポリエステルの内、生分解性機能を有するが、結晶化度が高い結果として（廃棄処理時、生ゴミと一緒にコンポスト化した場合）生分解し難いタイプの樹脂、の廃棄物処理を、容易にさせるのに好ましい場合がある。又表層にあっても、その耐熱性を保持するために好ましくは10%～70%程度、より好ましくは15%～60%程度、更に好ましくは20%～50%程度の結晶性があつても良く、その上限は添加剤のブリード効果、光学的性、柔軟性等に障害や限界が出てくる。又結晶融点にしても、120℃以下の成分が含まれていても良い。

【0018】又該樹脂（A）は、主体となる上記脂肪族ポリエステルの他に1重量%を越え、50重量%未満、好ましくは5重量%～40重量%、より好ましくは7重量%～30重量%の範囲内で、異なる他の公知の脂肪族ポリエステル樹脂（前述の重合する場合の自由な重合体、共重合体を含む）、又その他の熱可塑性樹脂を少なくとも一種混合して用いてもかまわない。これらの樹脂には、上述樹脂（A）に含まれる以外の他種脂肪族ポリエステル系樹脂、ポリオレフイン系樹脂、芳香族系単量体を含む通常のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレン-ビニルアルコール系共重合樹脂、 α -オレフイン（エチレン、その他）-スチレン共重合樹脂（含同環水添樹脂）、 α -オレフイン- α -酸化炭素共重合樹脂（含同水添樹脂）、エチレン-脂環族炭化水素共重合樹脂（含同水添樹脂）、スチレンとブタジエンないしイソブレン共重合樹脂（含同水添樹脂）、ポリカプロラクトン類、その他が含まれる。

【0019】又混合使用するにより好ましい樹脂は、乳酸、グリコール酸、 α -ヒドロキシイソ酪酸を含む2-ヒドロキシ-2、2-ジアルキル酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシヘキサン酸、4-ヒドロキシブタン酸、等から選択される1種の単量体単位（又は、これらのエステルから重合した単位）を少なくとも50モル%以上含む重合体及び共重合体、又はこれらの内、ポリD-乳酸系重合体とポリL-乳酸系重合体との共晶性混合重合体、3-ヒドロキシ酪酸を85モル%以下含む共重合体が好ましい（但し、通常では、光学異性体も結晶構造に影響を与えるので共重合する場合は別の単量体として換算する。）。

【0020】本発明で使用される液状添加剤（B）は、ラップフィルムの密着性付与を第一とする目的ばかりでなく、静電気発生の抑制、巻きロールのブロッキング防止、引張弾性率の調整で取り扱い時のしなやかさを与えるためにも有用である。内でも特に、密着性（同仕事量）等を好適な範囲にコントロールするために必要である。液状添加剤（B）は、表層、内層に適量添加される

が、好ましくは表層用樹脂に多めに添加する。その主体とする成分の50°Cでの粘度（以後、B型粘度計、例えば、東機産業（株）製のもので、低粘度（1000センチポイズ以下）領域の値は、B-L型のNo. 2ローターを用い、30 rpmの回転数で測定し、高粘度（100センチポイズ以上）領域では、No. 4ローターを用い、同条件で測定した値）が少なくとも5センチポイズ以上、100°Cでの粘度500センチポイズ以下、好ましくは100°Cで300センチポイズ以下であり、かつその主体とする成分の沸点が170°C以上の液体が好適に使用される。液体とは、少なくとも100°C、好ましくは50°Cでの状態を言う。但し50°Cでペースト状の物も含む。又混合多成分のうち1成分が50°Cで固体状オリゴマーで、他成分に上記加温時溶解する場合の物も含む。

【0021】又その添加量は、該樹脂（A）100重量部に対し、1～20重量部の範囲であり、これらの好ましい範囲は1～15重量部であり、より好ましくは2～10重量部である。それらの理由は後述の通りである。これら添加剤（B）の種類は、なかでも、脂肪族アルコール、又は脂環族アルコール、又はこれらの多価アルコール、及びこれらの縮重合物から選ばれる少なくとも一種のアルコール、及び上述のアルコール成分と脂肪族、又は場合により芳香族（多価）カルボン酸とのエステル、脂肪族ヒドロキシカルボン酸とアルコール及び／又は脂肪酸とのエステル、及びこれらエステルの変性物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及び又はそのエステル、該樹脂（A）の単量体、環状2量体、重合度2以上のオリゴマー、ミネラルオイル、流動パラフィン、飽和炭化水素化合物より成る低重合物、から成る群から選択される少なくとも1種の可塑剤がより好適に使用可能である。但し、これらは加工中、保存中に基材樹脂の加水分解を促進しないものが選ばれる。又、場合により加水分解を抑制する添加剤又は樹脂側の工夫と併せて使用される。

【0022】例示に限定されるものではないがこれらには、例えば、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等のポリグリセリン類、及びこれらをアルコール成分の原料とし、酸成分として、脂肪酸、例えば、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、等との、モノ、ジ、トリエステル、ポリエステル等より選ばれる少なくとも一種のエステル、又はソルビタンと上記脂肪酸との自由なエステル、又はエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール及びこれらの縮重合物と上記脂肪酸との自由なエステル、又は脂肪族ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、等と、炭素数10以下の低級アルコールとの自由なエステル、又は多価カルボン酸として、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、等と脂肪族アルコールとの自由なエステル、又

はこれらエステルの変性物として、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、その他がある。

【0023】好ましくは、これらから選ばれる少なくとも2種類の粘度差（以後50°Cでの測定、差が少なくとも3センチポイズ）のあるものを選定し混合使用すると良い。より好ましくは、上記に加え、「高粘度の物／低粘度の物」の重量混合比を「0.5/10～9/1」の範囲で混合使用するのが良い。更に好ましくは、上記粘度差が少なくとも10の物、及び「高粘度の物／低粘度の物」の重量混合比は「1/9～5/5」の範囲で混合使用するのが良い。3種以上混合する場合は、該全添加量の内、少なくとも5重量%以上添加する物のいずれかの2成分が上記を満たしていれば良い。その理由は、フィルム表面にブリードアウトする速度及び量が均一化され、経時的にも平均化され、相乗的に都合良く作用するからと思われる。本発明のフィルムでの引張弾性率の範囲は、15～180 kg/mm² の範囲内であり、上記下限はフィルムの（刃切れ性の良い）カット性、フィルムの腰硬さ、フィルムの伸張性（引っ張り、カットした後、包装するまでの張り、防皺等の）、取り扱い性、等から制限され、同上限はフィルムの破断伸びを適當値に制御する効果にも関係して、包装時のフィット性、（刃切れの良い）カット性を保つ為にも制限される。同じ理由で好ましい範囲は20～150 kg/mm²、より好ましくは25～130 kg/mm² である。

【0024】本発明での好ましい収縮率の範囲は2～45%、より好ましくは3～40%、更に好ましくは3～35%である。その下限は、加熱時のフィット性（緩く包装しても、多少収縮し容器内容物にぴったりフィットする、又は容器、盛り上がった内容物、容器外壁に仮密着したフィルムの皺を消失し密着面積の拡大、又はフィルム～フィルム面の皺で剥離しやすい所を少なくし、密着させる）等に有効で、加熱時高温になり、水蒸気が出て剥離し、密着不足に成るのを、防ぐ為に有効であり、上限は、フィルム外れ、破れ、容器（プラスチックスの時）、内容物の変形等に問題を有する様になる。本発明での好ましい収縮応力値の範囲は5～400 (g/mm²)、より好ましくは10～350 (g/mm²)、更に好ましくは10～300 (g/mm²) で有り、下限は加熱時の収縮率と共に、容器、被包装物へのフィット性（前述、加熱収縮率の時と同じ）、延伸による強度発揮、カット性等に問題を生じる様になり、上限は加熱時の容器からのフィルム外れ、破れ、容器、内容物の変形等により制限される。

【0025】本発明のフィルムでの密着性の範囲は、5～50 g·cm/25 cm² の範囲内であり、その理由は、その下限未満では、包装時及び保存（含冷蔵）、加熱時の容器又はフィルム面同士の密着不足によるフィルム剥がれがあり、上限以上では、箱及びロールからの引き出し性不良となり、又包装時にフィルム同士が密着し

過ぎ、カット後のフィルム展張性（重なった部分が剥がれ難く又重なりが自然に増加してしまう、等）、包装性が悪くなる。この好ましい範囲は $7 \sim 40 \text{ g} \cdot \text{cm} / 25 \text{ cm}^2$ 、より好ましくは $8 \sim 35 \text{ g} \cdot \text{cm} / 25 \text{ cm}^2$ である。

【0026】本発明のフィルムでの耐熱性の範囲は 120°C 以上、好ましくは 130°C 以上、より好ましくは 140°C 以上であり、その下限の理由は、電子レンジ等で加熱中の包装破れ等によるフィルム収縮で内容物の飛散、乾燥しすぎ、水分不足で局部加熱になる等であり、その上限は特に限定しないが、他の特性と連動（例えば、加工性の悪化、引っ張り弹性率の高過ぎ等）しているため 250°C 程度であり、好ましくは 240°C 程度である。又、上記の範囲の理由は、電子レンジ等での加熱初期は約 100°C の水蒸気でフィルムが破損しなければ当面良いが、内容物と接触している部分が、（加熱終了期、特に水蒸気が少なくなった場合）内容物に油成分と塩類の混合物が存在すると特に高温になる場合が有り、また耐熱性が悪いと穴が開き拡がったり、フィルム成分が溶け衛生上好ましくないばかりか、容器無しで包装し加熱した場合、フィルムが溶着してしまい、更に包装物を取り出し中に、真空状態に密着し内容物をバラバラにしないと、そのまま取り出し不可になったりする場合がある。本発明での結晶化度の範囲は前述のとおりであり、フィルムの結晶化度は、その組成物の条件、原反製造条件、延伸条件、熱処理条件等により自由に制御出来、原料自身で測定された値より広範囲に変化させることが出来る。その上限は、適性に配向結晶化させれば、原料（ペレット）より高度にすることも可能であり、場合により非晶状にすることも可能である。尚、本発明の中で示される諸特性の測定法等については以下の通りである。

【0027】(1)ここでいう引張弾性率は、ASTM-D-882に準拠して測定される、該フィルムの押し出し時の流れ方向に対して、縦、横方向における2%伸張時の応力値を100%に換算し、更に厚み換算した値の平均値で表し、サンプル数それぞれn=5での平均値の弾性率(kg/mm^2 単位)で表す(以下各項目で単位の表示は一部略す)。

(2)加熱収縮率は、 100mm 角のフィルム試料を接着しないようにタルク等の粉をまぶし、所定の温度に設定したエヤーオーブン式恒温槽に水平に入れ自由に収縮する状態で10分間処理した後、フィルムの収縮量を求め、元の寸法で割った値の百分比で表し、同様に縦、横方向の平均値(%単位)で表す。サンプル数それぞれn=5での平均値である。

(3)加熱収縮応力値は、フィルムを幅 10mm の短冊状にサンプリングし、それをストレインゲージ付きのチャックにチャック間隔 50mm に所定の長さより5%緩め(長めに)でセットし、それを所定の温度に加熱した

シリコーンオイル中に浸漬し、発生した応力を検出することにより得た浸漬後20秒以内における最大値で、同様に縦、横の同値の平均値を厚み換算した値(g/mm^2 単位)で表す。サンプル数それぞれn=5での平均値である。

【0028】(4)密着性(同仕事量)は、 23°C 、関係湿度65%の恒温室で円面積が 25cm^2 の二つの円柱の各一端側にしわの入らないように該フィルムを緊張させて固定し、その該フィルム面の相互が重なり合うよう 2 本の円柱をあわせ、荷重 500g で1分間圧着した後、引張試験機で該フィルム面を互いに垂直な方向に $100\text{mm}/\text{分}$ のスピードで引き剥がしたときの仕事量($\text{g} \cdot \text{cm} / 25\text{cm}^2$ 、以後単位の一部は略す)で表す。サンプル数それぞれn=5での平均値である。

(5)耐熱性は、 100mm 角のフレームに緊張状態で張ったフィルムの中央部に温度調節可能な半径 40mm の熱版に軽く1分間接触させ、フィルム面上に少なくとも合計面積 10mm^2 の穿孔が発生する温度を 5°C ピッチで測定して行き、その一步手前の温度で表す(サンプル繰り返し数n=5の平均)。

(6)結晶化度は、原料樹脂では、結晶化に最適温度で充分アニール処理し平衡状態としたものを広角X線回折法により求めた結晶化度を固定した標準試料の融解エネルギーとの相関を求めて置き、簡易的には、DSC法

(JIS-K-7122に準処)にて検量線を求めておき、目的サンプルを測定する。但し、製品のフィルムを測定する場合は、フィルムをそのまま、又は、はつきりしない場合は、单層相当で実験換算し、又はそこに含まれる該樹脂(A)成分の結晶融点が 120°C 以上の結晶成分をそれぞれ原料成分由來の結晶成分で測定換算(他樹脂混合、多層状とも)し、その合計で表す。但し、好ましくは該樹脂(A)よりなる耐熱層のみで表現する。

【0029】又フィルムの結晶化度は、その組成物条件、原反の製造条件、延伸条件、熱処理条件等により自由に制御され、原料自身で測定された値より広範囲に変化させることが出来る。その上限は、適性に配向結晶化させれば、原料より高くすることも可能なことは、当業者間で公知である。該樹脂組成物(C)は、該脂肪族ポリエステル樹脂を主体とする樹脂(A)100重量部あたり該液状添加剤(B)を1~20重量部含有している。この好ましい範囲は1~15重量部であり、より好ましくは2~10重量部である。該液状添加剤(B)が上記下限より少ないと、ラップフィルムの引張弾性率の調整、使いがつて(滑り性、ロール巻きよりの引き出し性、静電気発生制御、密着面積自己増大性、刃切れ性、等)性、密着仕事量(密着力)等を、好適な範囲にコントロールできないので好ましくなく、又延伸安定性も良くない場合が多い。

【0030】又、該液状添加剤(B)が上記上限よりも多いと、該樹脂(A)が場合により可塑化されすぎて耐

熱性が不足するばかりか、フィルム引っ張り弾性率（フィルム腰、取り扱い性に影響）の低下、箱刃物部でのカット後の伸（展）張性が悪く成り、包装性を阻害する重複部が増加したり、これらに伴う皺部が剥離し難くなり伸ばし難く、張った状態で包装し難くなり、又加熱によりフィルムが収縮し過ぎる様になり、容器からフィルムがはずれ抜けやすくなり、加熱むらが生じ、庫内が汚れてしまう結果となる場合がある。過剰の液状添加剤（B）が時間の経過とともにラップフィルムの表面、ロール巻きの端部にブリードアウトし、箱を汚したり、ラップフィルムがべたついたり、食品に移行したり、密着仕事量が好ましい範囲から外れたりするので好ましくない。

【0031】本発明のフィルムは、該樹脂組成物（C）から成る表層（C1）を少なくとも一層、好ましくは全層に対する合計厚み比率で5～95%、より好ましくは同10～90%、更に好ましくは同20～80%有し、且つ表層とは異なる該樹脂組成物（C）から成る内層（C2）を少なくとも一層、同様に合計厚み比率で好ましくは95%～5%、より好ましくは90～10%、更に好ましくは80～20%有するものである。又これらに好ましくは回収層（R）を少なくとも1層、全体層の内5～40%の範囲内の厚み比で自由に加えて良く、又該回収層は、更に表層の組成（C）と合致すれば透明性、光沢等を阻害しない限り、場合により表層にも利用しても良い。又これらの層構成の好ましい形態は、C1/C2、C1/R/C2、C1/C2/R、C1/C2/C1、C1/R/C2/R/C1、C1/C2/R/C2/C1、C1/C2/C1/C2/C1、C1/R/C2/C1/R/C1、その他等であり、これらの内、好ましくはC1/C2/C1、C1/R/C1/R/C1、C1/C2/R/C2/C1、等である。又その他に、他種樹脂層を自由にこれらに加えて良い。フィルムが2層である場合は、任意の一方を表層とし、他方を内層とする。

【0032】これらの製法は、該組成物（C）を、多層ダイにより押し出し後、好ましくは少なくとも1軸に、より好ましくは2軸に延伸し、フィルム化され、適度にヒートセットされ、寸法安定性を付与し、必要により最終的に原料由来の結晶特性からくる範囲前後で、自由に結晶化度を制御し、更に耐熱性を付与せしめ、本発明の多層密着性耐熱ラップフィルムとなる。より詳細なフィルム製法には、例えば、フラット法では、多層T-ダイから押出し、キャストロールで高ドロー比で引き落とし急冷後、熱処理して耐熱性を付与したものや、好ましくは急冷後、ロール延伸機やテンターで延伸する方法や、サーキュラー法で多層環状ダイから多層状に押出し、高倍率にインフレーションさせ急冷させた後熱処理したり、好ましくは水冷リング等により所定の温度に急冷後、次の行程で所定の温度に加熱し、エアーを吹き込ん

でチューブラー延伸後、急冷し、次にヒートセットする方法等が挙げられるが、製造プロセスが安価で生産性も良く、得られるフィルムの幅方向の厚み・偏肉分散等を制御しやすい、製品化率が良い、等の理由で、後者の方法が好ましい。

【0033】本発明の多層密着性耐熱ラップフィルムに適する100℃で表す、好ましい範囲の加熱収縮率

(X) と加熱収縮応力 (Y) 関係は、以下に示すとおりである。以下説明時には、単位は単にそれぞれ(%)、g)と略する、X-Y座標系で前述の式(1)、式

(2)、式(3)の線に囲まれた図形の範囲内である。

この理由は、加熱収縮率(X)が45%を超えるか、加熱収縮応力(Y)が500gを超えると、(例えば電子レンジ庫内での) 加熱時に皿にかぶせたラップフィルムが収縮して容器から外れたり、破れたり、容器又は被包装体(食品)が変形したりするので好ましくない。下記、式(1)～式(3)の関係式(上述単位は略す)を満たすものである。

$$\text{式(1)} \quad Y \leq (1500 - 20X) / 3$$

$$\text{式(2)} \quad 2 \leq X \leq 45$$

$$\text{式(3)} \quad 5 \leq Y \leq 500$$

又より好ましいこれらの範囲は、以下の式(4)、式

(5)、式(6)に囲まれる範囲である(単位は略す)、

$$\text{式(4)} \quad Y \leq (1400 - 20X) / 3$$

$$\text{式(5)} \quad 3 \leq X \leq 40$$

$$\text{式(6)} \quad 10 \leq Y \leq 400$$

【0034】ここでいう加熱収縮率の好ましい範囲は3～40%の範囲内であり、より好ましい範囲は3～35%の範囲である。又加熱収縮応力の好ましい範囲は(詳細な単位は略して表す事とすると)10～400gの範囲内である。尚上記温度で表す理由は、主に電子レンジ等で耐熱容器に水分を含む被加熱物を入れ調理又は単に加熱処理する場合、当初は約100℃の水蒸気に大部分が晒されて、膨らみ、加熱される為である。本発明における好ましい種々の包装適性は、上記の特性及びその範囲で主に表されるがその他の官能的な包装特性も実用上重要であり、前述及び後述の実施例で好ましい範囲としてそれぞれ記述する。本発明の密着性耐熱ラップフィルムの厚みは、家庭用ラップフィルムとしての扱いやすさや原料コストの面で、5～15μmであることが好ましく、より好ましくは6～13μmであり、更に好ましくは7～11μmである。

【0035】また、本発明の密着性ラップフィルムは、それぞれ少なくとも1層の該(C)から成る表層、内層と、必要に応じて回収層(R)からなる合計厚み比率100%～95%、好ましくは同様に50%～90%の層と、更に且つその他の層として、上記残りの合計厚み(100%より引いた分)比率の少なくとも1層の他種樹脂層、これらにはつまり前述以外の他の脂肪族ポリエ

ステル樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテンー1系樹脂、ポリ4-メチルペンテーン-1系樹脂をはじめとするポリオレフィン系樹脂(P-O)、及び、ポリエチレンテレフタレート系(含変成)樹脂、ポリブチレンテレフタレート系(含変成)樹脂をはじめとする芳香族系成分を一部含むポリエステル系樹脂(P-E-S-T)、エチレン-ビニルアルコール系共重合体樹脂(E-V-O-H)、 α -オレフィン-酸化炭素共重合樹脂(含同水添樹脂)、 α -オレフィン(エチレン)-ースチレン共重合樹脂(含同環水添樹脂)、エチレン-環状炭化水素系化合物共重合樹脂(含同水添樹脂)、ポリアミド系樹脂、カプロラクトン系樹脂、等から選択される少なくとも一種の樹脂からなる少なくとも一層とから構成される多層構造をとってもよく、更に任意の層を電子線等の高エネルギー線等の公知な方法で照射処理し、架橋せしめて耐熱性を持たせても良い。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例などにて更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで使用する脂肪族ポリエステル系樹脂(A)は以下のものである。A-1は、L-乳酸80モル%にグリコール酸20モル%を共重合した樹脂(結晶融点110°C、結晶化度10%)である。A-2は、グリコール酸73モル%にL-乳酸27モル%を共重合した樹脂(結晶融点115°C、結晶化度14%)である。A-3は、3-ヒドロキシ酪酸85モル%に3-ヒドロキシ吉草酸15モル%を共重合した樹脂(結晶融点121°C、結晶化度15%)である。A-4は、L-乳酸89モル%にD-乳酸11モル%を共重合した樹脂(結晶

B-1・テトラグリセリンモノラウレート(1700/150)

B-2・ジグリセリンモノラウレート(200/25)

B-3・ポリオキシエチレンアルキルエーテル(18/2)

B-4・エポシキ化大豆油(110/16)

B-5・ミネラルオイル(13/3)

B-6・ポリオキシエチレンソルビタンラウレート(210/34)

B-7・ヘキサグリセリン(1000/70)

B-8・アセチルトリプチルシトレイト(11/2)

【0039】又、ここで使用する樹脂組成物(C)は以下のものである。C-1は、ポリL-乳酸系樹脂で、同D-乳酸を2モル%共重合した樹脂(前述A-7)80重量%に ϵ -カプロラクトン(R-1)(結晶融点62°C、結晶化度45%)を20重量%加えた樹脂100重量部に、前述B-2を4重量部とB-8を4重量部、更にB-1を1重量部混合した組成物。C-2は、前述A-8を80重量%に前述A-4を20重量%加えた樹脂100重量部に、前述B-4を3重量部に同B-8を5重量部混合した組成物。C-3は、前述A-5を80重量%にエチレン-ビニールアルコール共重合体樹脂(エチレンを39モル%共重合、結晶融点171°C)を20重量%加えた樹脂100重量部に、B-3を6重量部、

融点126°C、結晶化度11%)である。A-5は、2-ヒドロキシイソ酪酸83モル%にL-乳酸17モル%を共重合した樹脂(結晶融点118°C、結晶化度15%)である。A-6は、3-ヒドロキシ酪酸96モル%に α -ヒドロキシイソ酪酸4モル%を共重合した樹脂(結晶化度40%、結晶融点163°C)である。

【0037】A-7は、L-乳酸98モル%にD-乳酸2モル%を共重合した樹脂(結晶融点174°C、結晶化度55%)である。A-8は、グリコール酸95モル%にL-乳酸を5モル%を共重合体した樹脂(結晶融点218°C、結晶化度45%)である。A-9は、3-ヒドロキシ酪酸98モル%に4-ヒドロキシブタン酸2モル%を共重合した樹脂(結晶融点166°C、結晶化度43%)である。A-10は、2-ヒドロキシイソ酪酸97モル%にL-乳酸3モル%を共重合した樹脂(結晶融点176°C、結晶化度53%)である。A-11は、L-乳酸97モル%にD-乳酸3モル%を共重合した樹脂と、D-乳酸97モル%にL-乳酸3モル%を共重合した樹脂とを1/1の比で混合配合した共晶性組成物(主結晶融点228°C、主結晶化度47%、但し主とは共晶成分の換算分を言う)である。A-12は、L-乳酸90モル%にD,L(ラセミ)体-乳酸10モル%を共重合した樹脂(結晶融点157°C、結晶化度43%)である。

【0038】ここで使用する液状添加剤(B)は、前述好ましい範囲(粘度)内のもので以後粘度の単位(センチポイズ)を略し、その測定温度50°C/100°Cの順に記す。

B-7を4重量部混合した組成物。C-4は、前述A-8が85重量%に、エチレン(一部プロピレン)ー酸化炭素共重合樹脂の水添共重合体(結晶融点220°C)15重量%を加えた樹脂100重量部に、前述B-3を6重量部、更にB-4を3重量部混合した組成物。C-5は、前述A-7が80重量%にP-E-S-T-1としてのポリブチレンテレフタレート系共重合樹脂(アルコール成分として、1,4ブタンジオール80モル%、トリエチレングリコール19モル%、ポリテトラメチレングリコール1モル%を共重合したもの:結晶融点220°C、結晶化度40%)20重量%を加えた樹脂100重量部に、前述B-6を5重量部、B-7を3重量部混合した組成物。

【0040】又、製品その物、その包装性、その使用時特性、その他に関する本発明での、好ましい参考チェックポイントは、数値化が困難な官能的な性能も含む以下の項目を出来るだけ満たすことである。

① 小巻ロールのエージング保存性（30cm幅で50m巻きの箱に入れた製品の30℃、関係湿度65%下、30日保存時）で、ロール端部からの添加剤滲みだし、フィルムの適度な剥離性、フィルム表面のべとつき等に問題無きこと。

② ロールの箱からの引き出し性で、フィルム端部が伸び、静電気がひどく発生しなくて、手・箱等にステックしなく、且つフィルムが展張し易く手で掴みやすいこと、引き出し抵抗性が適度で有ること。

③ カット性で、フィルムが展張したままで皺がよることなく、適度な抵抗で、心地良く（軽い音もたて）、伸びて永久変形する事なく、正確にカット出来ること。

④ フィルム展張性で、切断後のフィルムが皺よったり、重なったりすることなく、被包装物にうまくラッピング出来ること。

【0041】⑤ 密着性で、容器（磁器、合成樹脂製とも）の種類にこだわること無く、又は容器無しでも、フィルム-容器間、フィルム-被包装物間、フィルム間同士でも重なった部分が膨れあがることなく密着すること、又それが低温保存中、加熱中でも外れてこないこと。

⑥ 耐熱性で、加熱中に、裂けたり、溶融して穴があいたり、フィルムが内圧に負けて伸び異常に膨れあがらないこと。

⑦ 保存中及び加熱中に、味・衛生性、食品に臭い、添加剤が移ったり、フィルムの破片が混入したりしないこと。

⑧ 加熱後フィルムを簡単に除去出来やすいこと、フィルム同士が溶着して剥離出来なく成ったり、場合により内容物に、又は容器（特に合成樹脂製）に溶着し汚さない事、

⑨ 使用後の廃棄処理に問題が少ないと等に良い範囲で有ること。

【0042】

【実施例1、2及び比較例1、2】表（1）に記載のごとく、表層（第1、第3層）に用いる脂肪族ポリエステル系樹脂（A）として、実施例1及び比較例1は、A-4を70重量%にA-7を30重量%混合し、実施例2及び比較例2は、A-2を45重量%にA-8を55重量%混合した樹脂を選定し、各樹脂100重量部に、表

層への添加剤（B）として前述のB-1/B-6の1/1混合物を表（1）記述の量添加した。次に内層（第2層）用の樹脂として、実施例1及び比較例1では上述の樹脂A-11を選定し、実施例2及び比較例2は同A-8を選定し、比較例1以外にはそれぞれに添加剤（B）として、B-2/B-8の1/2の混合物を5重量部混合したものを使用し、又比較例2では内層にも上記添加剤を28重量部添加し、2台のそのスクリュー径が各々50mm径の押出機で、且つそのスクリューの長さ方向途中の混練り部を有する所に相当するシリンダー部に注入入口を有する押出機で、添加剤の所定量（重量部）を注入し、それぞれ充分混練りし、その径が100mmΦでそのスリットが1.0mmの2種3層構造を有する多層（3層）環状ダイより押し出し、各層の厚み比を、第1層/第2層/第3層の順に、30/40/30（各%）になるように設定し、チューブの内側に流動パラフィンを注入しておき、外側を冷媒（水）により急冷固化し、偏肉分散用の回転式ニップロールで引き取り、押し出し幅（周）方向の位置を流れ方向に分散（ツイスト）した折り幅140mmの均一なチューブ状原反を作成した。

【0043】次いで、これらの原反を均一な状態でそれぞれ目的に合わせ自由にアニール処理し、延伸工程での2対の差動ニップロール間に通し、加熱ゾーンで78℃の雰囲気下に通し加熱し、70℃の熱風雰囲気下の延伸ゾーンで流れ方向出口部に設置してあるエヤー封入用ニップロールで内部に空気を圧入することにより連続的に膨張バブルを形成させ、冷却ゾーンの延伸終了部で20℃の冷風を吹き付け延伸を終了させ、次に流れ方向の上流側の出口部ニップロールを閉じ、内部の空気を閉じこめ連続的に、その延伸倍率がほぼ縦5.3倍、横4.6倍になるように同時に2軸延伸し、次に該ニップロール及びその流れ方向上流部にあるデフレータで折りたたみ、次の工程で所定温度にそれぞれ制御した3ゾーンからなるヒートセットゾーンに連続的に通し、次に巻き取り機で耳を切り取り、厚み約8.7μmの2枚のフィルムに巻き取った。実施例1、2のフィルムの延伸安定性は、比較例1、2の場合にバブルの揺れが多くて不安定であったのに比し安定であった。次にこれらのフィルムを30cm幅の紙管に約50m巻いた小巻ロールに仕上げ、市販の家庭用ラップ（旭化成工業株式会社の塩化ビニリデン系樹脂製専用の）の箱に入れ、30℃で1週間エージングし、その後に包装テストを実施した。

【0044】

【表1】

(表 1)

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	比較例 2
表層の樹脂種類	A-4+A-7	A-2+A-8		
内層の樹脂種類	A-11	A-8		
表層の添加剤 (B) (添加剂量比)		B-1/B-6 (1/1)		
(B) 添加量 (重量部)	0.6	8.0	12.0	28
引張弾性率	270	75	50	14
加熱収縮率	2	10	15	48
加熱収縮応力	520	210	140	190
耐熱性	210	200	195	115
密着仕事量	0	19	23	10
内層フィルム結晶化度	47	45	40	14

(単位は略す)

【0045】包装テストは、市販の電子レンジ加熱用磁器（又は、プラスチックス）製容器にライスを盛り上げ、その上にカレーを乗せ、電子レンジで加熱時間を種々変えてサンプル繰り返し数n=5で実施した。最初に、上記フィルムを収納したそれぞれの箱でラッピングした。その結果、箱からの引き出し性は、実施例1、2のフィルムは上記市販の塩化ビニリデン系樹脂製（以後、市販PVDCと略する）の場合と同様に適度な抵抗で正確に所定量引き出せたが、比較例1（以後、比1と表す）のフィルムは箱から出過ぎたり、静電気が発生してあちこちにくつついたりして好ましくなかった。比較例2（以後、同様に、比2と表す）のフィルムは、明らかにべとつき過ぎで、箱の一部にくついたり、手にまとわりついたり、不具合であった。

【0046】次に箱についている刃物でのカット性に関しては、実施例1、2のフィルムは市販PVDC製と同様に、心地よく切れ、刃切れ性が良かった。比1はフィルムの弾性率が高過ぎる為、又密着性がほとんど無い為に、カット時に、フィルムが箱先の押さえの部分に固定出来難く、ロールの巻芯部がブロッキングし引っ張り出し難かったり、局部的にずれ出てきたりして、刃先に食い込み難く、切断面が刃先から外れ斜めに裂けたりし、著しくカット性が悪かった。又包装性が悪く（静電気でフィルム同士がくついたり、どこか勝手な所にくつついたり、とは言っても肝心な容器、及びフィルム同士への密着性が全く無く、フィルムが広がってしまい包装を固定出来なく）使いものに成らなかった。比2はカット性は実施例に比し柔らかすぎやや物足りない感じはあつたが、べとつき、カット直後の、フィルムの展張保持性が悪く、オーバーラップ性がかえつて悪かつた。

【0047】次に電子レンジでの加熱時では、比1はフィルムが上記の様に密着しないので、水蒸気が漏れやすく、局部加熱に成りやすく、内容物が外にこぼれ安く、食品の味もまずく成ってしまった。比2はフィルムの收

縮性が高く、密着部がずれて、フィルムと容器が剥がれ易く、内容物（カレー）との接触部が、加熱時間がやや長い時は、破れ、又プラスチックス（PP；ポリプロピレン）製の容器の場合は、容器に部分的に溶着し、フィルムの剥離後に容器を汚してしまうことが見られた。実施例1、2のこれらの不良現象はいずれも全くなく、良好に包装及び加熱でき、後で容易にフィルムを剥離除去出来、且つ調理品の味も良好であり、本発明の好ましい範囲内の特性であった。

【0048】

【実施例3～7】表（2）に記載のごとく、2種3層の層構成にて、表層／内層／表層で、それぞれの層構成比が35/30/35（各%）で、表層、内層の各種前述の脂肪族ポリエステル系樹脂（A）、及び表層用樹脂の所定量（樹脂100重量部に対し）に、それぞれの液状添加物（B）として、実施例3、4、5、6の順に同添加剂の混合比を表すと、B-1/B-3の1/3、B-2/B-5の2/3、B-3/B-7の3/1、B-4/B-5の1/1、を選定し、内層用樹脂には同様に、B-4/B-5の1/3、B-6/B-8の2/3、B-1/B-8の4/1、B-3/B-8の2/3を選定し添加量をそれぞれ5重量部とし、これ等を実施例1と同様な方法で添加し、但し実施例7には実施例3のフィルムの回収品を回収層として利用しこれを同実施例3の該表層と内層の間に挿入した3種5層構成として、表層／回収層／内層／回収層／表層で、それぞれの層構成比を25/10/30/10/25（各%）とし、延伸温度、延伸倍率、熱処理等をそれぞれ調整し、同様に加工した。特性は実施例3とほぼ同程度で好ましい範囲に入った物であった。その他は下記特性の、又それぞれは平均厚み8.3μmの延伸フィルムを得た。延伸性はいずれも良く大きな問題はなかった。又、回収層を追加した実施例7は表から略するが好ましい範囲内のもので有り、加工性も含め、実施例3と大差なく諸特性ともいず

れも好ましい範囲内に有った。

【0049】

(表2)

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
表層の樹脂(A)	A-1	A-2	A-3	A-5
内層の樹脂(D)	A-7	A-8	A-9	A-10
表層の添加剤(B)	B-1/B-3	B-2/B-5	B-3/B-7	B-4/B-5
(B) 添加量(重量部)	8.5	10	11	9
引張弾性率	80	100	60	80
加熱収縮率	12	8	18	14
加熱収縮応力	190	100	220	200
耐熱性	170	210	160	170
密着仕事量	25	21	30	22
内層フィルム結晶化度	35	40	35	53

(単位は略す)

これらのフィルムを、実施例1の場合と同様に包装テストを実施した、その結果引き出し性、カット性、展張性、オーバーラップ性、密着性、加熱性、その他を順次テストしたが、特に問題は見られ無く、実施例1、2の場合と同様に本発明の好ましい範囲内であった。又フィルム結晶化度は、前後の各実施例とも内層部分を表示し、同条件の单層での値から推定し充当した。

【0050】

【実施例8、9及び比較例3、4】表(3)に記載のごとく、各種の前述脂肪族ポリエステル系樹脂(A)、及び液状添加剤(B)を選定し、2種3層構成で、表層/内層/表層それぞれの層構成比率が、30/40/30(各%)にして、又表層に添加する添加剤(B)は、実施例8では樹脂100重量部に対しB-4を5重量部に

更にB-7を3重量部添加し使用し、実施例9では同様にB-2を3重量部にB-5を3重量部添加使用した。各内層にはB-6を3重量部使用した。又比較例3ではB-3の同量を内層にも添加し、比較例4ではB-1を内層にも3重量部用いた。次に、これを実施例3と同様な方法で、延伸条件をそれぞれ選定し、同様に処理し、但し、比較例3の場合、延伸温度条件は低めにし、熱処理温度も低めに調整し実施した。又比較例4の場合、延伸倍率条件を高めにし、原反フィルムで熱処理条件を制御し、それぞれ下記特性の平均厚み約9.8μmのフィルムを得た。

【0051】

【表3】

(表3)

	実施例8	実施例9	比較例3	比較例4
表層の樹脂(A)	A-6	A-12	A-6	A-8
内層の樹脂(A)	A-1	A-7	A-2	A-7
表層添加剤(B)	B-4/B-7	B-2/B-5	B-3	B-1
(B) 添加量(重量部)	8	9	12	8
引張弾性率	70	65	14	250
加熱収縮率	8	13	68	42
加熱収縮応力	240	260	390	360
耐熱性	205	170	90	165
密着仕事量	28	22	18	12
フィルムの結晶化度	43	40	12	20

(単位は略す)

【0052】これらのフィルムを、実施例1と同様に評価した。その結果、実施例8、9は何ら問題なく使用出来、いずれも本発明の好ましい範囲内であった。比較例3のフィルムは、箱のロールからフィルムの引き出し性が悪く、又柔軟すぎてつかみ難く、歯切れ性も軽快で無かった。同様な電子レンジでの加熱テストでは、初期の水蒸気発生の段階でフィルムが異常に膨れた後、収縮し、密着部が外れ易かったり、パンクし易かった。又加熱の後期でカレーの具との接触部が溶融し穴があく現象が見られた。又容器に部分的に溶けて融着し容器を汚す

傾向があった。比較例4のフィルムは、フィルムの引張弾性率が高過ぎるため、パリパリし過ぎ、カット時に刃先と別の方向に、裂けやすく、且つ、容器への密着時にフィルム重なり部が戻り、ゆるみ易かった。又加熱時にも、フィルムの収縮応力が高いためか、容器外壁部で局部的にゆるみ易かった。又ゆるまない時は内容物との接觸部から時々破れる場合があった。又プラスチックス(PP)製容器では容器が変形する場合があった。

【0053】

【実施例10～13】前述、又は表(4)に記載のごと

く、2種3層の層構成で、それぞれの層構成比が表層／内層／表層で35／30／35(各%)にし、表層には、各脂肪族ポリエステル系樹脂に、他の熱可塑性樹脂を所定量加え、更に該添加剤(B)を所定量混合した前述の樹脂組成物(C)を作成し、内層の樹脂には、各脂

(表4)

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
表層樹脂組成物(C)	C-1	C-2	C-3	C-4
内層樹脂(A)	A-8	A-11	A-12	A-11
引張弾性率	93	84	60	75
加熱収縮率	9	20	12	14
加熱収縮応力	110	110	270	310
耐熱性	210	215	150	200
密着仕事量	22	19	17	19
フィルムの結晶化度	43	42	40	44

(単位は略す)

これらのフィルムを、実施例1と同様に評価した、いずれも同様に大きな問題は無く良好に、包装及び加熱処理が出来、本発明の好ましい範囲内の性能であった。

【0054】

【実施例14】表層用の脂肪族ポリエステル系樹脂(A)として、前述のA-1、内層用の脂肪族ポリエステル系樹脂(A)として前述のA-7、中間層用のその他の樹脂として、上記P E S T - 1、表層用の該添加剤(B)として、B-6を8重量部、B-1を2重量部、内層には同じく同量添加し、両者にそれぞれに別に、同様な三台の押し出し機に前述同様に混合し、多層環状ダイより3種5層状(A-1/A-7/P E S T - 1/A-7/A-1:層構成比は15/20/30/20/15:それぞれ%)に押し出し、実施例1と同様に、平均厚み約9μmの延伸フィルムに加工した。その特性は「引張弾性率/加熱収縮率/加熱収縮応力/耐熱性/密着仕事量/フィルム結晶化度(A-7層)」の順に表して「65/10/120/200/18/50(それぞれ前述の単位は略す)」であった。各包装テストも大きな問題は無く、実施例1と同様に、本発明の好ましい範囲内であった。

【0055】

肪族ポリエステル系樹脂(A)を使用し、それぞれに添加剤(B)としてB-8を3重量部添加した。実施例1と同様に、加工し、平均厚み約7.6μmのフィルムを得た。

【表4】

【実施例15】次に中芯層(第3層)を、該添加剤(B)を2重量部添加したエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂(メルトイインデックス:0.8、密度:0.928g/cm³)にして、原反に電子線(エネルギー:500KV)で照射線量6メガラドの処理をした以外は、実施例(14)と同じくして、上記と同様に加工して、平均厚み約9.8μmの延伸フィルムとした。その特性は、上記実施例14と同様の順に「44/23/200/195/18/42(それぞれ前述の単位は略す)」であった。各包装テストも上記と同様に好ましい範囲内であり、大きな問題が見られ無く、本発明の好ましい範囲内のものであった。

【0056】

【発明の効果】本発明により、環境・衛生的に優れた樹脂組成物に延伸加工技術を適用することにより、特定の特性を付与せしめた薄肉の非ハロゲン系の省資源フィルムとし、包装時の種々の要求特性(引き出し性、カット性、展張ハンドリング性、密着固定性、耐熱性、容器の種類、容器無しの場合等、他)に叶い、且つ廃棄処理も容易で、ハウスホールドラップ用フィルムとして有用な密着性多層耐熱ラップフィルムが提供できた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 08 L 101/00

識別記号

F I

C 08 L 101/00

マークド(参考)

F ターム(参考) 4F100 AH02H AK01A AK01B AK01C
AK01D AK01E AK41A AK41B
AK41C AK41D AK41E AK68
AL01A AL01B AL01C AL01D
AL01E AL05A AL05B AL05C
AL05D AL05E BA02 BA03
BA04 BA05 BA06 BA07 BA10A
BA10C BA10D BA10E BA25
CA30 EH20 EH202 EJ38
EJ382 GB15 GB17 JB16A
JB16B JB16C JB16D JB16E
JJ03 JL13 YY00A YY00B
YY00C YY00D YY00E YY00H
4J002 AC082 AE053 BB002 BB102
BB222 BC042 CF002 CF181
CF192 CH023 CL002 EH046
FD023 FD026 GF00 GG02

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-096701

(43)Date of publication of application : 10.04.2001

(51)Int.CI.

B32B 27/36
C08K 5/10
C08L 67/04
C08L 71/02
C08L 91/00
C08L101/00

(21)Application number : 11-282344

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 04.10.1999

(72)Inventor : YOSHIMURA ISAO

(54) MULTI-LAYER ADHESIVE HEAT-RESISTANT WRAPPING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a household wrapping film which meets various required properties during wrapping (easy pull-out, cutting, ductile stretching in handling, adhesive fixing, heat resistance, kind of a container, container-less case and others), and can be easily discarded for disposal as a thin-walled, non-halogen and material-saving type film, to which specific properties are imparted by applying a resin material stretch processing technique which is highly friendly to environments and highly hygienic, as compared with a conventional technique by which it is impossible to achieve the described advantages.

SOLUTION: This wrapping film is composed of a multi-layer stretched film of a multi-layer structure formed of an aliphatic polyester resin, that is, at least one surface layer of a resin composition obtained by adding a specified amount of a specific liquid additive to the aliphatic polyester resin and at least one layer comprising the aliphatic polyester resin containing no additive (a specified amount) having a crystalline melting point of at least 120-250° C. In addition, the wrapping film shows properties such as 15-180 kg/mm² tensile modulus of elasticity, 120° C or more heat resistance and 5-50 g/cm²/25 cm² adhesion work done, and especially is suited as an adhesive and heat-resistant wrapping film for hand wrapping.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office